

Bibliographic Information

Preparation of nitroaminoimidazolidine derivatives as pesticides. Toki, Tadaaki; Koyanagi, Toru; Okada, Hiroshi; Yoshida, Kiyomitsu; Sasaki, Hiroshi; Morita, Masayuki. (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1992), 11 pp. CODEN: JKXXAF JP 04009371 A2 19920114 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 90-109441 19900425. CAN 117:26561 AN 1992:426561 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

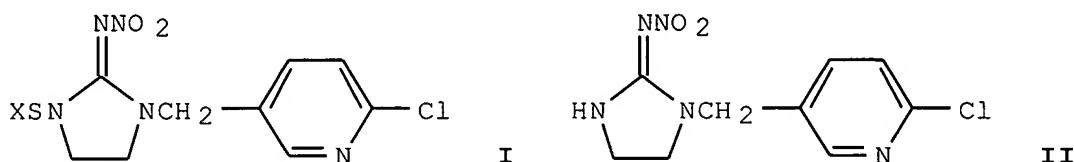
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 04009371	A2	19920114	JP 1990-109441	19900425

Priority Application

JP 1990-109441 19900425

Abstract

The title compds. [I; X = R1SO₂, CO₂R₁ (where R₁ = (substituted) alkyl, aryl), NR₂R₃ (wherein R₂, R₃ = (substituted) alkyl, aryl), COR₄ [wherein R₄ = (substituted) alkyl, aryl], COCO₂R₄, SO₂NR₅R₆ [wherein R₅, R₆ = (substituted) alkyl, aryl, R₅R₆ = (substituted) alkylene], CONR₅R₆, etc.;] are prep'd. NaH (60%) was added to a soln. of 0.5 g II in DMF with stirring at room temp., followed by 0.33 g CISNMeCO₂Me with stirring at room temp. to give 0.24 g I (X = NMeCO₂Me), which killed 100% Laodelphax striatellus larvae at 800 ppm. Also prep'd. and tested were 30 addnl. I.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪ 公開特許公報 (A)

平4-9371

⑤Int.Cl.⁵C 07 D 233/52
A 01 N 43/50

識別記号

庁内整理番号

⑪公開 平成4年(1992)1月14日

Q

7180-4C
8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑥発明の名称 ニトロイミノ系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害生物防除剤

⑦特 願 平2-109441

⑧出 願 平2(1990)4月25日

⑨発明者 土岐 忠昭 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑩発明者 小柳 徹 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑪発明者 岡田 宏 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑫出願人 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号
最終頁に続く

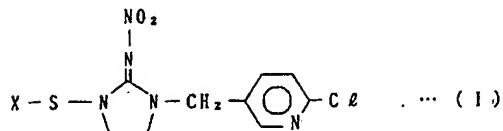
明細書

1. 発明の名称

ニトロイミノ系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害生物防除剤

2. 特許請求の範囲

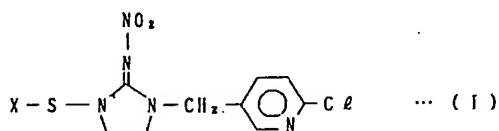
1. 一般式 (I)



(式中、Xは- SO_2R^1 基 (R^1 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、- CO_2R^1 基 (R^1 は前述の通りである)又は- NR^2R^3 基 (R^2 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^3 は置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基、- SO_2R^4 基 (R^4 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、- CO_2R^4 基 (R^4 は前述の通りである)、

- COR^4 基 (R^4 は前述の通りである)、- COCO_2R^4 基 (R^4 は前述の通りである)、- $\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ 基 (R^5 及び R^6 は各々独立して置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^5 及び R^6 は一緒にになって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい)又は- CONR^5R^6 基 (R^5 及び R^6 は前述の通りである)であり、 R^2 及び R^3 は一緒にになって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい)である)で表わされるニトロイミノ系化合物又はそれらの塩。

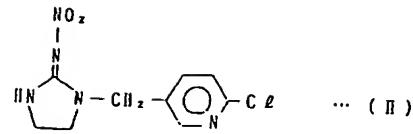
2. 一般式 (I)



(式中、Xは- SO_2R^1 基 (R^1 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、- CO_2R^1 基 (R^1 は前述の通りである)又は- NR^2R^3 基 (R^2 は置換されてもよいアルキ

ル基又は置換されてもよいアリール基であり、R³は置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基、-SO₂R⁴基（R⁴は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である）、-COR⁴基（R⁴は前述の通りである）、-COCO₂R⁴基（R⁴は前述の通りである）、-SO₂NR⁵R⁶基（R⁵及びR⁶は各々独立して置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、R⁵及びR⁶は一緒にになって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい）又は-CO NR⁵R⁶基（R⁵及びR⁶は前述の通りである）であり、R²及びR³は一緒にになって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい）である）で表わされるニトロイミノ系化合物又はそれら塩を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤。

3. 一般式（II）



で表わされる化合物と

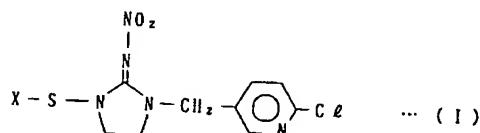
一般式（III）



（式中、Halはハロゲン原子であり、Xは-SO₂R¹基（R¹は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である）、-CO₂R¹基（R¹は前述の通りである）又は-NR²R³基（R²は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、R³は置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基、-SO₂R⁴基（R⁴は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である）、-COR⁴基（R⁴は前述の通りである）、-COCO₂R⁴基（R⁴は前述の通りである）、-SO₂NR⁵R⁶基（R⁵及びR⁶は各々独立して置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、R⁵及びR⁶は一緒にになって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい）又は-CO NR⁵R⁶基（R⁵及びR⁶は前述の通りである）であり、R²及びR³は一緒にになって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい）である）で表わされるニトロイミノ系化合物又はそれら塩を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤。

及びR⁶は各々独立して置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、R⁵及びR⁶は一緒にになって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい）又は-CO NR⁵R⁶基（R⁵及びR⁶は前述の通りである）であり、R²及びR³は一緒にになって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい）である）で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする

一般式（I）



（式中、Xは前述の通りである）で表わされるニトロイミノ系化合物又はそれらの塩の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

（産業上の利用分野）

本発明は新規なニトロイミノ系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害生物防除剤

に関する。

（先行技術及び発明に至った経緯）

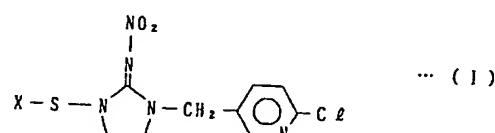
特開昭62-81382号、特開昭63-156786号などには、ニトロイミノ系化合物が殺虫剤などの有効成分として有用である旨開示されている。しかしながらそこには一般式（I）で表わされる本発明化合物のようにそのイミノ環に-S-X基を置換基に持つ化合物については開示されていない。

本発明は特定のニトロイミノ系化合物が高い有害生物防除効果を示すとの知見に基づく。

（発明の開示）

本発明は、次記一般式（I）で表わされるニトロイミノ系化合物又はそれらの塩、それらの製造方法及びそれらを含有する有害生物防除剤に関する。

一般式（I）



(式中、Xは $-SO_2R'$ 基(R' は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-CO_2R'$ 基(R' は前述の通りである)又は $-NR^2R^3$ 基(R^2 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^3 は置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基、 $-SO_2R^4$ 基(R^4 は置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基である)、 $-CO_2R^4$ 基(R^4 は前述の通りである)、 $-COR^4$ 基(R^4 は前述の通りである)、 $-COCO_2R^4$ 基(R^4 は前述の通りである)、 $-SO_2NR^5R^6$ 基(R^5 及び R^6 は各々独立して置換されてもよいアルキル基又は置換されてもよいアリール基であり、 R^5 及び R^6 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい)又は $-CONR^5R^6$ 基(R^5 及び R^6 は前述の通りである)であり、 R^2 及び R^3 は一緒になって置換されてもよいアルキレン基を形成してもよい)である)

前記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 に含まれる置換されてもよいアルキ

チル基、プロビル基、プチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、また、それらは直鎖又は枝分れ脂肪鎖の構造異性のものも含む。アルキレン基としては炭素数1～6のもの例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などが挙げられる。

前記一般式 (1) に含まれるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

前記一般式 (1) に含まれるハロゲン原子としては、例えば弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられる。

前記一般式 (1) で表わされる化合物の塩としては、それらと酸性物質との付加塩が挙げられ、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩のような無機酸塩などが挙げられる。

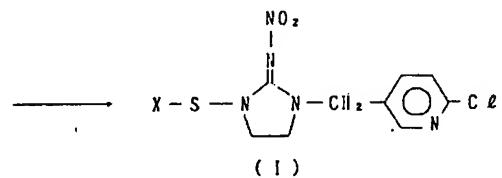
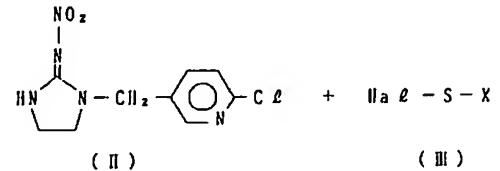
前記一般式 (1) で表わされる化合物には、E 体、Z 体の異性体が存在するが、本発明にはE 体、Z 体及びそれらの混合物も包含される。

前記一般式 (1) で表わされる化合物は、例え

ル基及び置換されてもよいアルキレン基の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン化アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ハロゲン化アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、ハロゲン化アルキルスルホニル基、アリール基などが挙げられ、また、それらの置換されてもよいアリール基の置換基としては前記置換されてもよいアルキル基及び置換されてもよいアルキレン基の置換基として挙げたものに加え、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。そしていずれの置換基についても、置換基の数が2個以上の場合、それらは同一であっても異なってもよく、さらに前記ハロゲン化アルキル基及びハロゲン化アルコキシ基においてはそれらが2ヶ以上のハロゲン原子でハロゲン化されている場合そのハロゲン原子は同一であっても異なってもよい。

前記一般式 (1) に含まれるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のもの、例えば、メチル基、エ

ば、次の方法によって製造される。



(式中、 $\text{Na} \ell$ はハロゲン原子であり、X は前述の通りである)

前記反応は塩基の存在下で行なわれるのが望ましく、塩基としては、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基などが挙げられる。更には、これらの反応

は、溶媒の存在下で行なわれるのが望ましく、溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサンなどの環状又は非環状脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリルなどのニトリル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチル構成トリアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

前記反応の反応温度は通常-80℃～溶媒の通常温度、望ましくは0℃～30℃であり、反応時間は0.1～4.8時間である。

次に本発明化合物の具体的合成例を記載する。
合成例1

メチル N-[(3-(2-クロロ-5-ピリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)-1-イミダゾリジニル)チオ]-N-メチルカルバマート(化合物No.1)の合成

-ピリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)-1-イミダゾリジニル)チオ]-N-プロピルカルバマート(化合物No.2)の合成

1-(2-クロロ-5-ピリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)イミダゾリジン1.55gをN,N-ジメチルホルムアミド1.5ml中に溶解させ室温で60%水素化ナトリウム0.27gを添加した。室温で30分間攪拌した後、イソプロピルN-クロロスルフェニル-N-プロピルカルバマート1.93gを加えて室温で1時間攪拌した。反応混合物を水中に投入し、塩化メチレンで抽出した後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、塩化メチレンを留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル)により精製して、油状物の目的物(化合物No.2)0.26gを得た。

目的物のNMR値

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 0.88(t, J=7Hz, 3H), 1.29(d, J=6Hz, 6H), 1.58-1.66(m, 2H), 3.51(t, J=9Hz, 2H), 3.63(t, J=7Hz, 2H), 4.05(t, J=9Hz, 2H), 4.51(s,

1-(2-クロロ-5-ピリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)イミダゾリジン0.5gをN,N-ジメチルホルムアミド5ml中に溶解させ、室温で60%水素化ナトリウム8.6mgを添加した。室温で30分間攪拌した後、メチル N-クロロスルフェニル-N-メチルカルバマート0.33gを加えて室温で1時間攪拌した。反応混合物を水中に投入し、塩化メチレンで抽出した後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、塩化メチレンを留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル)により精製して、非晶形白色固体の目的物(化合物No.1)0.24gを得た。

目的物のNMR値

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.39(s, 3H), 3.57(t, J=9Hz, 2H), 3.81(s, 3H), 4.07(t, J=9Hz, 2H), 4.54(s, 2H), 7.38(d, J=8Hz, 1H), 7.70(dd, J=8Hz及び2Hz, 1H), 8.33(d, J=2Hz, 1H)

合成例2

イソプロピル N-[(3-(2-クロロ-5-

2H), 4.91-5.00(m, 1H), 7.37(d, J=8Hz, 1H), 7.70(dd, J=8Hz及び2Hz, 1H), 8.31(d, J=2Hz, 1H)

合成例3

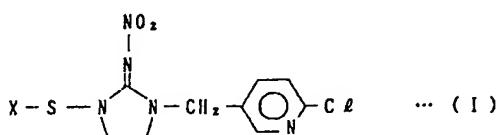
イソプロピル N-[(3-(2-クロロ-5-ピリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)-1-イミダゾリジニル)チオ]-N-メチルカルバマート(化合物No.4)の合成

1-(2-クロロ-5-ピリジル)メチル-2-(ニトロイミノ)イミダゾリジン1.0gをN,N-ジメチルホルムアミド1.0ml中に溶解させ、室温で60%水素化ナトリウム1.72mgを添加した。室温で30分間攪拌した後、イソプロピルN-クロロスルフェニル-N-メチルカルバマート1.93gを加えて室温で1時間攪拌した。反応混合物を水中に投入し、塩化メチレンで抽出した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、塩化メチレンを留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル:n-ヘキサン=9:1)により精製して油状物の目的物(化合物No.4)0.41gを得た。

目的物のNMR値

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 1.32(d, J=8Hz, 6H), 3.37(s, 3H), 3.54(t, J=9Hz, 2H), 4.05(t, J=9Hz, 2H), 4.53(s, 2H), 4.90-5.00(m, 1H), 7.36(d, J=8Hz, 1H), 7.70(dd, J=8Hz 及び 2Hz, 1H), 8.32(d, J=2Hz, 1H)

次に前記一般式(I)で表わされる化合物の代表例を第1表に記載する。



化合物No	X	物性
1	-N<CH ₃ CO ₂ CH ₃	非晶形 白色固体
2	-N<CH ₂ H ₇ (n)CO ₂ CH(CH ₃) ₂	油状物
3	-N<CH ₂ CO ₂ CH ₂ H ₅	

化合物No	X	物性
4	-N<CH ₃ CO ₂ CH(CH ₃) ₂	油状物
5	-N<CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉ (n)	
6	-N<CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉ (t)	
7	-N<CH ₂ H ₅ CO ₂ CH ₃	
8	-N<CH ₂ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	
9	-N<CH ₂ H ₅ CO ₂ CH(CH ₃) ₂	
10	-N<CH ₂ H ₅ CO ₂ C ₄ H ₉ (n)	
11	-N<CH ₂ H ₅ CO ₂ C ₄ H ₉ (t)	
12	-N<CH ₂ H ₇ (n)CO ₂ CH ₃	

化合物No	X	物性
13	-N<CH(CH ₃) ₂ CO ₂ CH ₃	
14	-N<CH(CH ₃) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	
15	-N<CH ₂ H ₅ (t)CO ₂ CH ₃	
16	-N<CH ₂ CO ₂ CH ₂ Ph	
17	-N<CH ₂ CO ₂ Ph	
18	-N<CH ₂ H ₅ (n)CO ₂ H ₅ (n)	
19	-N<CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	
20	-N<CH(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	

化合物No	X	物性
21	-N<CH ₂ PhCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	
22	-SO ₂ CH ₃	
23	-CO ₂ CH ₃	
24	-N<CH ₂ SO ₂ CH ₃	
25	-N<CH ₂ COCH ₃	
26	CO ₂ C ₃ H ₇ (n)	
27	-N<CH ₂ CO ₂ C ₆ H ₁₇ (n)	
28	-N<CH ₂ COCO ₂ CH ₃	
29	-N<CH ₂ SO ₂ N<CH ₂ CH ₃	

化合物No	X	物性
30	<chem>-N(C)(C)C(=O)C(C)C</chem>	
31	<chem>-N1CCCCC1</chem>	

本発明化合物は有害生物防除剤の有効成分として優れた活性を示す。

例えば、ナミハダニ、ニセナミハダニ、ミカンハダニ、ネダニなどのような植物寄生性ダニ類、コナガ、ヨトウムシ、ハスモシヨトウ、コドリンガ、ボールワーム、タバコバッドワーム、マイマイガ、コロラドハムシ、ウリハムシ、ボールウェーピル、アブラムシ類、ウンカ類、ヨコバイ類、カイガラムシ類、カメムシ類、コナジラミ類、アザミウマ類、バッカ類、ハナバエ類、コガネムシ類、タマナヤガ、カブラヤガ、アリ類などのような農業害虫類、イエダニ、ゴキブリ類、イエバエ、アカイエカのような衛生害虫類、バクガ、アズキゾウムシ、コクヌストモドキ、ゴミムシダマシ類などのような貯穀害虫類、イガ、ヒメカツオブシムシ、シロアリ類などの衣類、家屋害虫類、その他家畜などに寄生するノミ類、シラミ類、ハエ類などに対しても有効であり、更にはネコブセンチュウ類、シストセンチュウ類、ネグサレセンチュウ類、イネシンガレセンチュウ、イチゴメセ

ンチュウ、マツノザイセンチュウなどのような植物寄生性線虫類に対しても有効である。また、土壤害虫類に対しても有効である。ここに言う土壤害虫としては、ナメクジ、マイマイのような腹足類、ダンゴムシ、ワラジムシなどのような等脚類などがあげられる。更にジコホル（商品名：武田薬品工業製）及び有機リン剤抵抗性の植物寄生性ダニ類、有機リン剤抵抗性のアブラムシ類、イエバエなどの害虫に対しても有効である。さらに本発明化合物は、優れた浸透移行性を有していることから、本発明化合物を土壤に処理することによって土壤有害昆虫類、ダニ類、線虫類、腹足類、等脚類の防除と同時に茎葉部の害虫類をも防除することができる。

本発明化合物を有害生物防除剤の有効成分として使用するに際しては、従来の農薬の製剤の場合と同様に農薬補助剤と共に乳剤、粉剤、粒剤、水和剤、液剤、エアゾール剤、ペースト剤などの種々の形態に製剤することができる。これらの配合割合は通常有効成分0.5～90重量部で農薬補助

剤10～99.5重量部である。これらの製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、または水等の希釈剤で所定濃度に希釈して使用することができる。

ここにいう農薬補助剤としては、担体、乳化剤、懸濁剤、分散剤、展着剤、浸透剤、湿润剤、増粘剤、安定剤などが挙げられ、必要により適宜添加すればよい。担体としては、固体担体と液体担体に分けられ、固体担体としては、澱粉、活性炭、大豆粉、小麦粉、木粉、魚粉、粉乳などの動植物性粉末、タルク、カオリン、ベントナイト、炭酸カルシウム、ゼオライト、珪藻土、ホワイトカーボン、クレー、アルミナ、硫酸粉末などの鉱物性粉末などが挙げられ、液体担体としては、水、メチルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ケロシン、灯油などの脂肪族炭化水素類、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、シクロヘキサン、ソルベントナ

フサなどの芳香族炭化水素類、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミドなどの酸アミド類、酢酸エチルエステル、脂肪酸のグリセリンエステルなどのエステル類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物類などが挙げられる。

また、必要に応じて他の農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物生長調整剤などと混用、併用することができ、この場合に一層優れた効果を示すこともある。

例えば、殺虫剤、殺ダニ剤、或いは殺線虫剤としては、O-(4-ブロモ-2-クロロフェニル)O-エチルS-プロピルホスホロチオエート、2,2-ジクロロビニル、ジメチルホスフエート、エチル3-メチル-4-(メチルチオ)フェニルイソプロピルホスホロアミデート、O,O-ジメチルO-4-ニトロ-m-トリルホスホロチオエート、O-エチルO-4-ニトロフェニルフェニル

ホスホノチオエート、O,O-ジエチルO-2-イソプロピル-6-メチルビリミジン-4-イルホスホロチオエート、O,O-ジメチルO-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート、O,S-ジメチルアセチルホスホロアミドチオエート、O-(2,4-ジクロロフェニル)O-エチルS-プロピルホスホロジチオエートのような有機リン酸エステル系化合物；1-ナフチルメチルカーバーメート、2-イソプロポキシフェニルメチルカーバーメート、2-メチル-2-(メチルチオ)プロピオンアルデヒドO-メチルカルバモイルオキシム、2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチルベンゾフラン-7-イルメチルカーバメート、ジメチルN,N'-(チオビス((メチルイミノ)カルボニルオキシ))ビスエタンイミドチオエート、S-メチルN-(メチルカルバモイルオキシ)チオアセトイミデート、N,N-ジメチル-2-メチルカルバモイルオキシイミノ-2-(メチルチオ)アセトアミド、2-(エチルチオメチル)フェニルメチルカーバメート、2-ジメチルアミノ-

5,6-ジメチルビリミジン-4-イルジメチルカーバメート、S,S'-2-ジメチルアミノトリメチレンビス(チオカーバメント)のようなカーバメート系化合物；2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール、4-クロロフェニル-2,4,5-トリクロロフェニルスルホンのような有機塩素系化合物；トリシクロヘキシルチンヒドロキシドのような有機金属系化合物；(RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル(RS)-2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート、3-フェノキシベンジル(1RS)-シス、トランス-3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、(RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル(1RS)-シス、トランス-3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、(S)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル(1R)-シス-3-(2,2-ジブロモビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、(RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル(1RS)

-シス、トランス-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、4-メチル-2,3,5,6-テトラフルオロベンジル-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-ブロベン-1-イル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸のようなビレスロイド系化合物；1-(4-クロロフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア、1-[3,5-ジクロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)フェニル]-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア、1-(3,5-ジクロロ-2,4-ジフルオロフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレアのようなベンゾイルウレア系化合物；2-tert-ブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2H-1,3,5-チアジアジン-4-オン、トランス-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾリジン-3-カルボキサミド、N-メチルビス(2,4-キ

シリルイミノメチル) アミンのような化合物; イソブロビル (2E, 4E) - 11-メトキシ-3,7,11-トリメチル-2,4-ドデカジエノエートのような幼若ホルモン様化合物; また、その他の化合物として、ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物などが挙げられる。更に、BT剤、昆虫病原ウイルス剤などのような微生物農薬などと、混用、併用することもできる。

例えば、殺菌剤としては、S-ベンジル-0,0-ジイソブロビル、ホスホロチオエート、O-エチル、S,S-ジフェニルホスホロジチオエート、アルミニウムエチルハイドロゲンホスホネートのような有機リン系化合物; 4,5,6,7-テトラクロロフタリド、テトラクロロイソフタロニトリルのような有機塩素系化合物; マンガニーズエチレンビス(ジオカーバメート)の重合物、ジンクエチレンビス(ジオカーバメート)の重合物、ジンクとマンネブの錯化合物、ジジンクビス(ジメチルジチオカーバメイト)エチレンビス(ジオ

カーバメイト)、ジンクプロピレンビス(ジチオカーバメート)の重合物のようなジチオカーバメート系化合物; 3a,4,7,7a-テトラヒドロ-N-(トリクロロメチルスルフェニル)フタルイミド、3a,4,7,7a-テトラヒドロ-N-(1,1,2,2-テトラクロロエチルスルフェニル)フタルイミド、N-(トリクロロメチルスルフェニル)フタルイミドのようなN-ハロゲノチオアルキル系化合物; 3-(3,5-ジクロロフェニル)-N-イソブロビル-2,4-ジオキソミダゾリジン-1-カルボキサミド、(RS)-3-(3,5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-ビニル-1,3-オキサゾリジン-2,4-ジオン、N-(3,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシミドのようなジカルボキシミド系化合物; メチル1-(ブチルカルバモイル)ベンズイミダゾール-2-イルカーバメート、ジメチル4,4'-(O-フェニレン)ビス(3-チオアロファネート)のようなベンズイミダゾール系化合物; 1-(4-クロロフェノキシ)-3,3-ジ

メチル-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタノン、1-(ビフェニイル-4-イルオキシ)-3,3-ジメチル-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタン-2-オール、1-[N-(4-クロロ-2-トリフルオロメチルフェニル)-2-ブロボキシアセトイミドイル]イミダゾール、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-イルメチル]-1H-1,2,4-トリアゾール、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-ブロビル-1,3-ジオキソラン-2-イルメチル]-1H-1,2,4-トリアゾール、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)ベンチル]-1H-1,2,4-トリアゾールのようなアゾール系化合物; 2,4'-ジクロロ- α -(ピリミジン-5-イル)ベンズヒドリルアルコール、(±)-2,4'-ジフルオロ- α -(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ベンズヒドリルアルコールのようなカルビノール系化合物; 3'-イソブロボキシ- α -トリアニリド、 α , α , α -トリフルオ

ロ-3'-イソブロボキシ- α -トルアニリドのようなベンズアニリド系化合物; メチルN-(2-メトキシアセチル)-N-(2,6-キシリル)-DL-アラニネットのようなフェニルアミド系化合物; 3-クロロ-N-(3-クロロ-2,6-ジニトロ-4- α , α , α -トリフルオロトリル)-5-トリフルオロメチル-2-ピリジナミンのようなピリジナミン系; またその他の化合物として、ビペラジン系化合物、モルフォリン系化合物、アントラキノン系化合物、キノキサリン系化合物、クロトン酸系化合物、スルフェン酸系化合物、尿素系化合物、抗生素質などが挙げられる。

本発明の有害生物防除剤の施用は、一般に1~20,000ppm、望ましくは20~2,000ppmの有効成分濃度で行なう。これらの有効成分濃度は、製剤の形態及び施用する方法、目的、時期、場所及び害虫の発生状況等によって適当に変更できる。例えば、水生有害虫の場合、上記濃度範囲の薬液を発生場所に散布しても防除できることから、水中での有効成分濃度範囲は上記以下である。単位面積

あたりの施用量は 10 g 当り、有効成分化合物として約 0.1 ~ 5,000 g、好ましくは 10 ~ 1,000 g が使用される。しかし、特別の場合には、これらの範囲を逸脱することも可能である。

本発明の化合物を含有する種々の製剤、またはその希釈物の施用は、通常一般に行なわれている施用方法すなわち、散布（例えば散布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、散粒、水面施用等）、土壤施用（混入、灌注等）、表面施用（塗布、粉衣、被覆等）、浸漬毒餌等により行なうことができる。また、家畜に対して前記有効成分を飼料に混合して与え、その排泄物での有害虫、特に有害昆虫の発生生育を防除することも可能である。またいわゆる超高濃度少量散布法（ultra low volume）により施用することもできる。この方法においては、活性成分を 100 % 含有することが可能である。

試験例 1 ヒメトビウンカ殺虫試験

有効成分濃度 800 ppm に調整した薬液にイネ幼苗を約 10 秒間浸漬し、風乾した後湿った脱脂

綿で根部を包んで試験管に入れた。次いで、この中へヒメトビウンカの幼虫 10 頭を放ち、管口にガーゼでふたをして 26 °C の照明付恒温器内に放置した。放虫後 5 日目に生死を判定し、下記の計算式により死虫率を求めた。

$$\text{死虫率} (\%) = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫率}} \times 100$$

化合物 No. 1 及び 2 が 100 % の死虫率を示した。

試験例 2 ツマグロヨコバイ殺虫試験

ヒメトビウンカの幼虫をツマグロヨコバイの幼虫に代えること以外は、前記試験例 1 の場合と同様にして試験を行ない、死虫率を求めた。

化合物 No. 1 及び 2 が 100 % の死虫率を示した。

試験例 3 モモアカアブラムシ殺虫試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、濃度を 800 ppm に調整した。ナスの本葉 1 枚だけを残したもの（直径 8 cm、高さ 7 cm）に移植し、これにモモアカアブラムシ無翅胎生雌成虫を 2 ~ 3 頭接種し、産仔させた。接種 2 日後成虫を除去し、幼虫数をかぞえた。この幼

虫の寄生したナス葉を前記の濃度に調整した薬液に約 10 秒間浸漬処理し、風乾後 26 °C の照明付恒温器内に放置した。放虫後 5 日目に生死を判定し、下記の計算式により死虫率を求めた。なお、離脱虫は死亡したものとみなした。

$$\text{死虫率} (\%) = \frac{\text{死虫数}}{\text{處理虫数}} \times 100$$

化合物 No. 1、2 及び 4 が 100 % の死虫率を示した。

試験例 4 モモアカアブラムシ浸透移行性試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、濃度を 800 ppm に調整した。ナスの本葉 1 枚だけを残したもの（直径 8 cm、高さ 7 cm）に移植し、これにモモアカアブラムシ無翅胎生雌成虫を 2 ~ 3 頭接種し、産仔させた。接種 2 日後成虫を除去し、幼虫数をかぞえた。この幼虫の寄生したナスに、前記の濃度に調整した薬液 10 mL を土壤灌注処理し、26 °C の照明付恒温器内に放置した。処理 5 日後に生死を判定し、前記試験例 3 の場合と同様にして死虫率を求めた。

なお、離脱虫は死亡したものとみなした。

化合物 No. 1 及び 2 が 100 % の死虫率を示した。

試験例 5 ハスマンヨトウ殺虫試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ 800 ppm の濃度に調整した薬液に、キャベツの葉片を約 10 秒間浸漬し、風乾した。直径 9 cm のペトリ皿に湿った滤紙を敷き、その上に風乾した葉片を置いた。そこへ 2 ~ 3 令のハスマンヨトウ幼虫 10 頭を放ち、ふたをして 26 °C の照明付恒温器内に放置した。放虫後 5 日目に生死を判定し、前記試験例 1 の場合と同様にして死虫率を求めた。

化合物 No. 1、2 及び 4 が 100 % の死虫率を示した。

次に本発明の製剤例を記載するが、本発明における化合物、配合割合、剤型などは記載例のみに限定されるものではない。

製剤例 1

(イ) 化合物 No. 1	20 重量部
(ロ) カオリン	72 重量部

(ハ) リグニンスルホン酸ソーダ 8 重量部
以上のものを均一に混合して水和剤とする。

製剤例 2

(イ) 化合物 No. 2	5 重量部
(ロ) タルク	9.5 重量部

以上のものを均一に混合して粉剤とする。

製剤例 3

(イ) 化合物 No. 2	2.0 重量部
(ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド	2.0 重量部
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	1.0 重量部
(ニ) キシレン	5.0 重量部

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。

製剤例 4

(イ) カオリン	6.8 重量部
(ロ) リグニンスルホン酸ソーダ	2 重量部
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート	5 重量部
(ニ) 微粉シリカ	2.5 重量部

以上のものを均一に混合、粉碎した原液に更に
(ホ) ポリカルボン酸ナトリウム 5 重量部
(ヘ) 無水硫酸ナトリウム 4.2.8 重量部
を加え均一に混合、乾燥してドライフロアブル剤とする。

製剤例 7

(イ) 化合物 No. 4	5 重量部
(ロ) ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル	1 重量部
(ハ) ポリオキシエチレンの磷酸エステル	0.5 重量部
(ニ) 粒状炭酸カルシウム	9.3.5 重量部

(イ) ~ (ハ) を予め均一に混合し、適量のアセトンで希釈した後、(ニ) に吹付け、アセトンを除去して粒剤とした。

製剤例 8

(イ) 化合物 No. 2	2.5 重量部
(ロ) N-メチル-2-ピロリドン	2.5 重量部
(ハ) 大豆油	9.5.0 重量部

以上の各成分の混合物と、化合物 No. 1 とを 4 : 1 の重量割合で混合し、水和剤とする。

製剤例 5

(イ) 化合物 No. 1	4.0 重量部
(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェニルフェースフェート-トリエタノールアミン	2 重量部
(ハ) シリコーン	0.2 重量部
(ニ) ザンサンガム	0.1 重量部
(ホ) エチレングリコール	5 重量部
(ヘ) 水	5.2.7 重量部

以上のものを均一に混合、粉碎してフロアブル剤とする。

製剤例 6

(イ) 化合物 No. 1	5.0 重量部
(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェニルフェースフェート-トリエタノールアミン	2 重量部
(ハ) シリコーン	0.2 重量部
(ニ) 水	4.7.8 重量部

以上のものを均一に混合、溶解して微量散布剤 (ultra low volume formulation) とする。

製剤例 9

(イ) 化合物 No. 4	5 重量部
(ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド	1.5 重量部
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリール(aryl)エーテル	1.0 重量部
(ニ) キシレン	7.0 重量部

以上のものを均一に混合し乳剤とする。

特許出願人 石原産業株式会社

第1頁の続き

②発明者	吉田 淳	滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
②発明者	佐々木 広志	滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
②発明者	森田 雅之	滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)